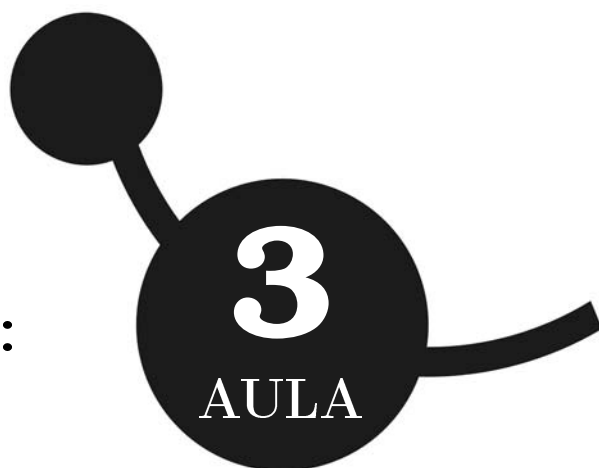
3

AULA

Termodinâmica III: entropia

META

Apresentar a segunda e a terceira leis da termodinâmica.

OBJETIVOS

Ao fim da aula os alunos deverão ser capazes de:

Entender o funcionamento de uma máquina térmica e da máquina de Carnot.

Conhecer o conceito de entropia na termodinâmica.

Enunciar a segunda e terceira leis da termodinâmica.

Resolver problemas envolvendo estes conceitos.

PRÉ-REQUISITOS

Aulas anteriores e cálculo diferencial e integral.

3.1 Introdução

Caro aluno, não seria formidável se um sistema termodinâmico, em um processo cíclico, fosse capaz converter todo calor que recebe em trabalho? Perceba que este sistema poderia servir de base na construção da "máquina dos perfeita"! Será que esta máquina trata-se apenas de um sonho ou de uma realidade?

Através desta aula, iremos discutir esta questão e apresentar a segunda e terceira leis da termodinâmica, as quais estão associadas ao conceito de entropia. Usaremos exemplos de máquinas térmicas, mais especificamente a máquina idealizada por Carnot, para introduzirmos de forma suave o conceito de entropia na termodinâmica*.

*O conceito de entropia foi generalizado e reinterpretado em inúmeras áreas do conhecimento científico. Por exemplo, a entropia de Shannon, usada na teoria de informação, é uma forma de representar a quantidade de informação. Mais detalhes na ref. [3].

3.2 Ciclo de Carnot

Considere um sistema como ilustrado na fig. 3.1 (a). Temos um reservatório de quente à temperatura T_1 fornecendo calor Q_1 para um sistema termodinâmico. Considere que este sistema é um gás. Parte desta calor é convertido em trabalho W e a outra parte é liberada em forma de calor Q_2 para o recipiente frio, que está com temperatura T_2 **. Temos a representação deste mecanismo no plano P-V, ilustrada na fig. 3.1 (b). O processoAB é uma expansão isotérmica com temperatura T_1 e absorção da quantidade de calor Q_1. Em BC temos uma expansão adiabática com a temperatura do sistema sendo reduzida para T_2. O processo CD é uma compressão isotérmica com temperatura T_2, onde o sistema libera a quantidade de calor Q_2. Finalmente, o ciclo é completado com o processo adiabático DA, onde a temperatura so sistema volta a ser T_1. Como visto na sec. 2.2.2 , a área do ciclo é o valor do trabalho

**Note que o fluxo de calor entre os recipientes é do quente para o frio, como deve ser.

realizado pelo sistema.

A eficiência da máquina térmica é definida por

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1}, \tag{3.1}$$

onde vemos que, se $W = Q_1$, então $\eta = 1 = 100\%$, sendo esta a condição para a máquina perfeita. No entanto pelo princípio de conservação de energia, podemos escrever

$$Q_1 = W + |Q_2|, \qquad \text{ou} \qquad W = Q_1 + Q_2, \tag{3.2}$$

onde, $Q_2 < 0$, pois é a quantidade de calor liberada pelo sistema. Portanto, substituindo a eq. (3.1) na eq. (3.2), encontramos

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}. \tag{3.3}$$

A razão Q_2/Q_1 não deve depender da substância que constitui o sistema que realiza o ciclo. O fluxo de calor, deve depender apenas das temperaturas dos reservatórios T_1 e T_2. Esta propriedade é chamada de princípio de Carnot. Podemos escrever esta razão como uma função destas temperaturas

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = f(T_2, T_1). \tag{3.4}$$

Imagine que abaixo do reservatório com temperatura T_2 existisse outra máquina de Carnot, onde T_2 seria a maior temperatura desta máquina e haveria um outro reservatório ainda mais frio com temperatura T_3. Neste caso, de maneira análoga, teríamos

$$\frac{|Q_3|}{Q'_2} = f(T_3, T_2), \tag{3.5}$$

onde Q'_2 é o calor recebido e Q_3 o calor cedido neste ciclo de Carnot. Portanto, $Q'_2 = -Q_2 = |Q_2|$ e, consequentemente,

$$\frac{|Q_3|}{|Q_2|} = f(T_3, T_2), \tag{3.6}$$

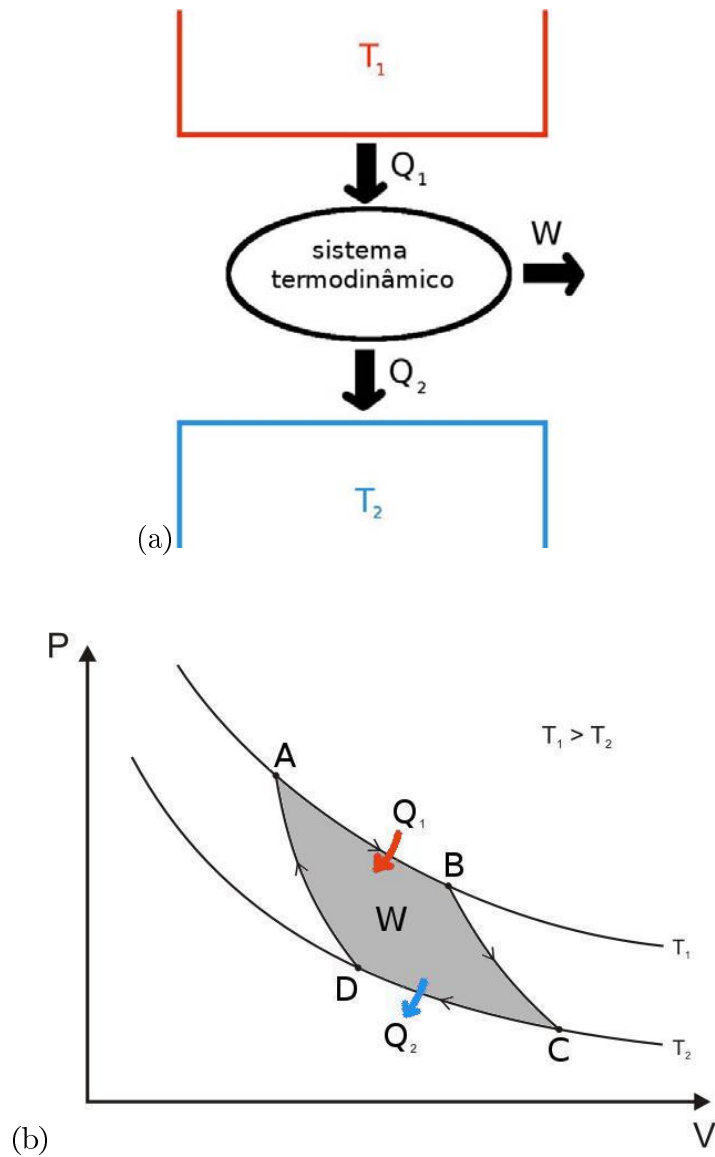
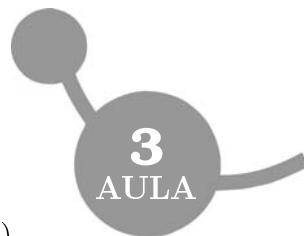



Figura 3.1: Ciclo de Carnot. Em (a) temos um diagrama da máquina térmica de Carnot, com $T_1 > T_2$. Em (b), vemos a representação deste ciclo no plano P-V. (Figura (b) adaptada da ref. [7].)

Por outro lado, podemos notar que

$$\frac{|Q_3|}{Q_1} = f(T_3, T_1). \tag{3.7}$$

No entanto, podemos fatorar esta eq. da seguinte forma

$$\frac{|Q_3|}{Q_1} = \frac{|Q_3|}{|Q_2|}\frac{|Q_2|}{Q_1} \tag{3.8}$$

e, através das eqs. (3.4-3.8), observamos que a função f possui a seguinte propriedade de grupo

$$f(T_3, T_1) = f(T_3, T_2)f(T_2, T_1). \tag{3.9}$$

Uma função que satisfaz esta equação é da forma

$$f(T, T') = \frac{\phi(T)}{\phi(T')}, \tag{3.10}$$

onde $\phi(T)$ é uma função a ser definida, mas que não deve depender da substância que constitui o sistema termodinâmico que realiza o ciclo. Sendo assim, pelas eq. (3.4) e (3.10), notamos que

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{\phi(T_2)}{\phi(T_1)}. \tag{3.11}$$

Esta eq. continua sendo o princípio de Carnot. Assim, podemos seguir a prescrição de Kelvin e definir a temperatura absoluta, onde $\phi(T) \propto T$. Desta forma, temos

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}. \tag{3.12}$$

de um estado de referência, atribuindo à

Substituindo a eq. (3.12) na eq. (3.3), obtemos

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \tag{3.13}$$

Exemplo 3.2.1. Estudar o ciclo de Carnot como ilustrado na figura 3.1 (b), onde o sistema termodinâmico que realiza o ciclo é uma gás ideal.

Solução: Vamos lembrar que as seguintes eqs. para o gás ideal são válidas:

$$PV = \mathcal{N}RT, \tag{3.14}$$

$$U = \frac{3}{2}\mathcal{N}RT. \tag{3.15}$$

Vamos agora explorar cada processo

- $\underline{AB}$: Como trata-se de um processo isotérmico $dT = 0$ e, portanto,

$$dU = \frac{3}{2}\mathcal{N}RdT = 0.$$

Logo, pela primeira lei da termodinâmica

$$đQ = đW = P\ dV = \mathcal{N}RT_1\frac{dV}{V}.$$

Integrando do estado A ao B, obtemos

$$Q_1 = \mathcal{N}RT_1\int_{V_A}^{V_B}\frac{dV}{V}.$$

Sendo assim,

$$Q_1 = \mathcal{N}RT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right). \tag{3.16}$$

Perceba que $Q_1 > 0$, pois $V_B > V_A$.

- $\underline{BC}$: Temos, $đQ = 0$, pois este é um processo adiabático. Usando a primeira lei da termodinâmica temos

$$dU = -\,đW = -\ P\ dV \Rightarrow \frac{3}{2}\mathcal{N}RdT = -\mathcal{N}RT\frac{dV}{V}$$

Sendo assim, obtemos

$$\frac{3}{2}\frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}.$$

Vamos integrar esta equação do estado B ao C

$$\begin{aligned}
\frac{3}{2}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} &= -\int_{V_B}^{V_C}\frac{dV}{V}, \\
\frac{3}{2}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) &= -\ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right), \\
\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} &= \left(\frac{V_B}{V_C}\right).
\end{aligned}$$

Logo,

$$V_C^{2/3}T_2 = V_B^{2/3}T_1. \tag{3.17}$$

- <u>CD</u>: Este processo é isotérmico e, análogo ao processo AB, temos

$$Q_2 = \mathcal{N}RT_2\ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right). \tag{3.18}$$

  Perceba que $Q_2 < 0$, pois $V_D < V_C$.

- <u>DA</u>: Análogo ao processo BC, trata-se de um processo adiabático e, portanto,

$$V_D^{2/3}T_2 = V_A^{2/3}T_1. \tag{3.19}$$

Podemos a eq. (3.18) pela eq. (3.16), onde obtemos

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2\ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)}{T_1\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}. \tag{3.20}$$

Note que, dividindo a eq. (3.17) pela eq. (3.19), observamos que $V_C/V_D = V_B/V_A$. Portanto, a eq. (3.20) se reduz a

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}, \tag{3.21}$$

concordando com a eq. (3.12) e, sendo assim, a eficiência deste ciclo é exatamente igual à descrita pela eq. (3.13). Note que a escala que envolve as temperaturas que estão na eq. (3.13) deve ser a mesma utilizada na equação de Clapeyron, $PV = \mathcal{N}RT$, a qual é, justamente, a escala absoluta de Kelvin.

3.3 A segunda lei da termodinâmica

A primeira lei da termodinâmica, a qual estabelece conservação de energia, não é suficiente para determinar como os processos devem acontecer na natureza. Alguns processos tendem a acorrer espontaneamente apenas em uma direção. Por outro lado, desprezando o ponto de vista da termodinâmica, os mecanismos que regem a natureza que conhecemos (leis de Newton, equações de Maxwell, equação de Schrödinger, etc.), não conseguem representar esta característica natural de "seta do tempo" dos processos. Para nosso alívio, a segunda lei da termodinâmica surge para representar esta característica.

Existem inúmeras formas de enunciar a segunda lei da termodinâmica. Porém, o enunciado mais simples é:
SLT(a) o calor flui espontaneamente da temperatura mais alta para a temperatura mais baixa.

Vamos agora demonstrar que a máquina de Carnot é a máquina térmica com a maior eficiência possível e entender como este fato está relacionado com o enunciado da segunda lei da termodinâmica apresentado aqui. Esta demonstração será feita por suposição de absurdo. Considere a ilustração da fig. 3.2 , onde vemos uma

máquina térmica, A, utilizando o calor cedido pelo reservatório quente, Q_1^A, para converter parte dele em trabalho W e outra parte liberar em forma de calor, Q_2^A, para o reservatório frio. Apesar da bomba de calor*, B, ser uma máquina térmica também, seu papel é o oposto ao do motor A. Seu mecanismo consiste em receber trabalho $-W$ e retirar calor do reservatório frio, $-Q_2^B$, para convertê-los em calor, $-Q_1^B$, o qual é liberado para o reservatório quente. No entanto, considere que a máquina A, opera com elementos irreversíveis, enquanto a B é uma máquina de Carnot, a qual opera com o ciclo de Carnot com sentido anti-horário e, portanto, possui apenas elementos reversíveis. Agora, considere que A é mais eficiente do que B. Sendo assim,

$$\eta_A > \eta_B \Rightarrow \frac{W}{Q_1^A} > \frac{-W}{-Q_1^B} \tag{3.22}$$

e, consequentemente,

$$Q_1^A < Q_1^B. \tag{3.23}$$

Por outro lado, o calor resultante que é extraído do reservatório frio e inserido no reservatório quente é

$$Q_{12} \equiv Q_1^B - Q_1^A. \tag{3.24}$$

Perceba através da inequação (3.23), a qual é válida somente se A é mais eficiente que B, faz com que $Q_{12} > 0$. Isto significa dizer que o sistema combinado A-B faz o calor fluir da temperatura mais baixa para mais alta sem nenhum trabalho sendo realizado no sistema por uma fonte externa. Isto viola o enunciado SLT(a), o que torna a inequação $\eta_A > \eta_B$ impossível. Analogamente, se considerarmos que A também é uma máquina de Carnot (apenas elementos reversíveis), podemos concluir que A e B possuem a

*A bomba de calor em questão poder ser interpretada como um refrigerador, pois, ao retirar calor do reservetório frio, ela está o resfriando mais ainda. Um discussão mais detalhada pode ser encontrada na ref. [6].

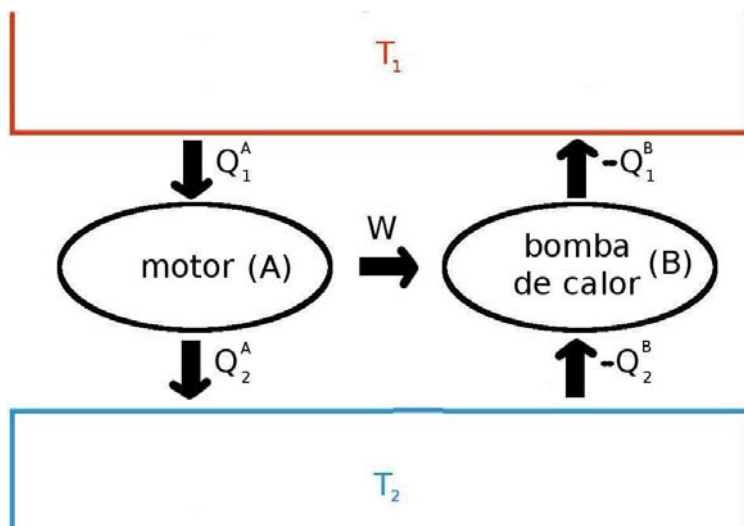



Figura 3.2: Duas máquinas térmicas, A e B, trabalhando em conjunto, com $T_1 > T_2$.

mesma eficiência. Sendo assim, podemos concluir que:
comparando máquinas térmicas que operam entre reservatórios de mesma temperatura, nenhuma máquina térmica pode ser mais eficiente que a máquina de Carnot e todas as máquinas de Carnot possuem a mesma eficiência.

Deve-se deixar claro que na tentativa da construção da "máquina térmica perfeita" ($\eta = 100\%$), mesmo que esta máquina seja constituída de elementos reversíveis, ou seja, ciclos de Carnot, a temperatura do reservatório frio, T_2, é fixada pela temperatura do ambiente e, consequentemente, $T_2 > 0K$. Sendo assim, sempre teremos $\eta < 0$. Uma alternativa prática para tornar a máquina de Carnot mais eficiente é aumentar a temperatura do reservatório quente, T_1, que é a temperatura pela qual o calor é adicionado no sistema. Portanto, podemos enunciar a segunda lei de outras maneiras:

SLT(b) em um processo cíclico, é impossível converter calor de um reservatório quente em trabalho, sem transferir algum calor para um reservatório frio.

Outra forma de entender a relação entre os enunciados SLT(a) e SLT(b) está ilustrada na fig. 3.3 . Vemos na fig. 3.3 (a) uma consequência do enunciado SLT(b), a qual é equivalente à fig. 3.3 (b), que está ligada diretamente ao enunciado SLT(a).

Outra forma de enunciar a segunda lei da termodinâmica é dizer que:

SLT(c) a variação de entropia de qualquer sistema somada à das suas vizinhanças é positiva e se aproxima de zero para qualquer processo que se aproxima da revessibilidade.

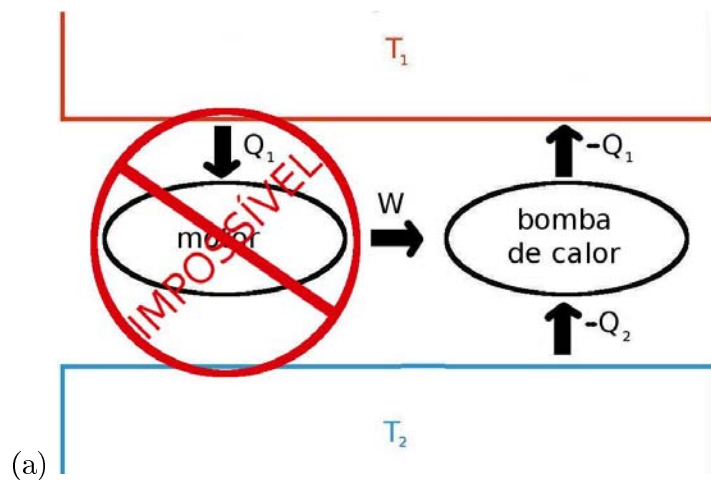
Para entendermos este enunciado, iremos introduzir o conceito de entropia na próxima seção.

3.4 Entropia

Considerando o ciclo de Carnot, o qual contém apenas processos reversíveis, através da eq. (3.12), podemos observar a seguinte igualdade

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{3.25}$$

Esta equação pode ser generalizada para um ciclo reversível e arbitrário, desde que este seja decomposto em inúmeros ciclos infinitesimais de Carnot. Sendo assim, podemos escrever que para processos reversíveis

$$\oint_{\text{rev}} \frac{đQ}{T} = 0. \tag{3.26}$$

É EQUIVALENTE A

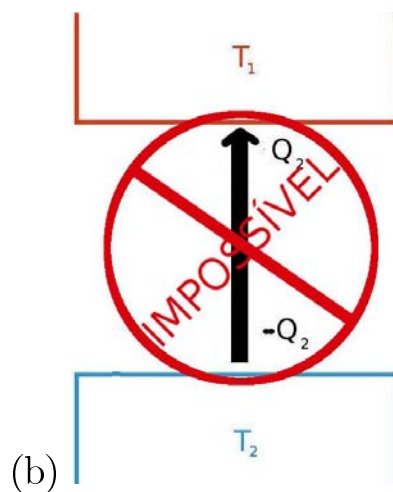



Figura 3.3: É impossível existir uma máquina térmica "perfeita", capaz de converter todo o calor recebido em trabalho. Se fosse possível esta máquina existir, em (a) o trabalho produzido por esta máquina seria usado para bombear calor do reservatório frio para o quente. Isto é equivalente a (b) uma máquina térmica sem receber trabalho conseguir bombear calor do reservatório frio para o quente.

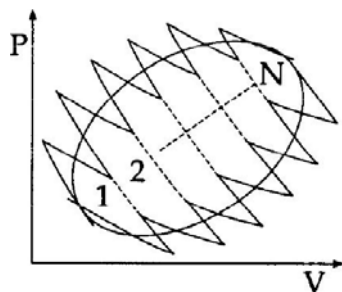



Figura 3.4: Um processo cíclico reversível arbitrário pode ser decomposto em inúmeros ciclos infinitesimais de Carnot. (Figura retirada da ref. [4].)

Podemos atribuir ao integrando desta equação a seguinte quantidade diferencial exata*

$$dS_{\text{rev}} = \frac{đQ}{T}, \tag{3.27}$$

onde S é a entropia do sistema, sendo esta uma variável de estado extensiva. O subscrito "rev" denota que esta eq. é válida apenas para processos reversíveis. Com isso, podemos notar que:
para processos reverssíveis e adiabáticos, a variação de entropia é nula, ou seja, $đQ = 0 \Rightarrow dS_{rev} = 0$.

*Na eq. (3.27), a temperatura deve estar em escala absoluta, como foi determinado na análise da eficiência da máquina de Carnot.

Nenhuma máquina térmica pode ser mais eficiente que a de Carnot. Então, numa máquina contendo elementos irreversíveis em alguma parte do seu ciclo, sua eficiência é menor que a de Carnot e, consequentemente,

$$\eta < \eta_{\text{Carnot}} \Rightarrow 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}. \tag{3.28}$$

Logo,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0. \tag{3.29}$$

Novamente, usando o argumento de decomposição de qualquer ciclo em elementos infinitesimais, podemos escrever

$$\oint_{\text{irrev}} \frac{đQ}{T} < 0. \tag{3.30}$$

Neste caso, $đQ/T$ não é mais uma diferencial exata e, consequentemente, não é igual a dS, pois a entropia é uma variável de estado e, por isso, possui diferencial exata.

Como vimos na aula anterior, um sistema muda de estado termodinâmico através de processos reversíveis ou irreversíveis. A entropia, por ser uma variável de estado, deve depender apenas dos estados final e inicial do processo, ou seja, não pode depender do processo em si. Se o processo é reversível, podemos calcular a variação de entropia usando a equação (3.27)

$$\Delta S_{\text{rev}} = \int_{\text{rev}} \frac{đQ}{T}. \tag{3.31}$$

No entanto, através da eqs. (3.26) e (3.30) percebemos que se o processo envolver elementos irreversíveis, o calor absorvido pelo sistema é menor do que num processo reversível. Portanto, $\int_{\text{irrev}} đQ/T < \int_{\text{rev}} đQ/T$, ou seja,

para um processo irreversível, $\int_{\text{irrev}} đQ/T$ não contém toda as contribuições para a mudança de entropia.

A outra parte da contribuição é responsável pela criação espontânea de desordem. Este fato pode ser representado matematicamente da seguinte forma:

$$dS = \frac{đQ}{T} + đS_{\text{irrev}}, \tag{3.32}$$

onde $đS_{\text{irrev}}$ denota a produção de entropia ocasionada por processos irreversíveis. Para processos reversíveis, $đS_{\text{irrev}} = 0$ e $dS = đQ/T$, portanto, a variação de entropia é ocasionada inteiramente pela troca de calor do sistema com o ambiente. Por outro lado, para processos irreversíveis, $đS_{\text{irrev}} > 0$. Logo, concluímos que

$$đS_{\text{irrev}} \geq 0. \tag{3.33}$$

Com base nesta desigualdade, podemos analisar um sistema isolado, que corresponde um sistema que não troca calor com o meio externo. Então, como neste caso $đQ = 0$, obtemos a importante relação

$$dS \geq 0, \tag{3.34}$$

onde a igualdade é válida para processos reversíveis e a desigualdade para processos irreversíveis. Perceba que a eq. (3.34) representa matematicamente o enunciado SLT(c) da segunda lei da termodinâmica. Além disso, como o estado de equilíbrio é, por definição, um estado que é estável em relação a mudanças espontâneas, a eq. (3.34) também informa que:
o estado de equilíbrio termodinâmico é um estado de <u>entropia máxima</u>.
Por isso, a maximização de entropia é uma importante condição de estabilidade para sistemas termodinâmicos.

3.5 A terceira lei da termodinâmica

A terceira lei da termodinâmica está associada diretamente a propriedades quânticas. No entanto, quando esta lei foi estabelecida, ainda não havia conhecimento sobre a mecânica quântica. Assim como outros conceitos de termodinâmica, esta lei foi primeiramente determinada de maneira empírica, através da observação de inúmeros fatos experimentais. Dentre estes, temos a característica de que o calor específico das substâncias tende a zero à medida que a temperatura se anula. Porém, a maneira com que esta tendência acontece respeita a seguinte relação

$$\lim_{T\to 0} \frac{c}{T} = a, \tag{3.35}$$

onde a é uma constante positiva [5]. Esta eq. é válida, mesmo se o resfriamento da substância acontecer de maneira lenta o suficiente para que este processo seja reversível. Sendo assim, podemos integrar a eq. (3.27) do zero absoluto até uma temperatura T, obtendo

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{đQ}{T}. \tag{3.36}$$

No entanto, pela definição de calor específico [eq. (2.13)], podemos escrever

$$đQ = \mathcal{N}\ c\ dT. \tag{3.37}$$

Substituindo (3.37) em (3.36), obtemos

$$S(T) - S(0) = \mathcal{N} \int_0^T \frac{c}{T}\ dT. \tag{3.38}$$

Perceba que se o calor específico tendesse a um valor não-nulo em $T \to 0$ de forma que o integrando desta eq. divergisse neste limite, não seria possível estabelecer um valor mínimo para a entropia em temperatura nula. No entanto, como visto na eq. eq. (3.35), o calor específico não possui esta característica e, portanto, lembrando que esta grandeza é positiva, podemos escrever

$$S(T) - S(0) \geq 0 \tag{3.39}$$

Esta desigualdade nos permite estabelecer que em temperatura nula, $S_0 \equiv S(0)$ é o menor valor que a entropia pode ter, pois para qualquer temperatura não-nula seu valor é maior $S(T) > S_0$. Com base nestes argumentos podemos enunciar a terceira lei da termodinâmica da seguinte forma:

TLT(a) a entropia de um sistema termodinâmico tende a um valor mínimo no limite $T \to 0K$.

Este é justamente o postulado de Nernst.

Perceba que em nosso argumento não especificamos qual processo reversível levou o sistema para o zero absoluto. Sendo assim, outra maneira de enunciar a terceira lei da termodinâmica é: *TLT(b) a diferença de entropia de estados conectados por processos reversíveis distintos tende a zero no limite $T \to 0$.*

Apesar da mecânica quântica ter surgido algum tempo depois do postulado de Nernst, podemos interpretá-lo quanticamente de uma maneira bem simples. Quando a temperatura do sistema é alta, inúmeros estados quânticos podem ser ocupados, tornando o estado termodinâmico desordenado. À medida que o sistema é resfriado, os estados quânticos de maior energia passam a ser desocupados até que, em temperatura nula, o sistema ocupa o estado quântico de menor energia (estado fundamental) e, consequentemente, o sistema termodinâmico passa a ser o mais ordenado possível. Como a entropia pode ser interpretada como uma medida de desordem, o sistema tende a ter um valor mínimo de entropia no limite $T \to 0$.

3.6 Conclusão

A entropia é uma grandeza fundamental para entender como os sistemas termodinâmicos alcançam seu estado de equilíbrio. Por esta razão, muitos chamam esta grandeza de "seta do tempo". As quatro leis da termodinâmica apresentadas até aqui (zero, primeira, segunda e terceira) compõem a base da termodinâmica e, com isso, encerramos nesta aula o conteúdo voltado para princípios básicos de termodinâmica, sem nos referir à mecânica estatística.

3.7 Resumo

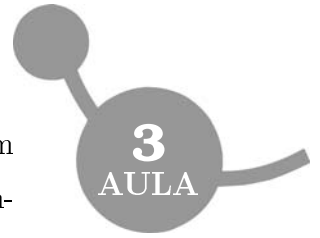
Apresentamos nesta aula a variável termodinâmica extensiva, entropia (S), a qual está ligada diretamente às segunda e terceira leis da termodinâmica. A segunda lei indica a direção pela qual os processos devem ocorrer de maneira espontânea, como por exemplo: o calor flui do quente para o frio, um fluido se move da pressão mais alta para a mais baixa, etc. Através da máquina térmica de Carnot, a qual é uma idealização e trata-se da máquina térmica mais eficiente possível, mostramos que a segunda lei pode ser enunciada de muitas formas distintas. Dentre estes enunciados, temos a desigualdade $dS \geq 0$, a qual indica que o equilíbrio térmico é alcançado através da maximização da entropia. Com o postulado de Nernst, mostramos a terceira lei da termodinâmica, a qual é um consequência de efeitos quânticos e diz que a entropia tende a um valor mínimo no limite de temperatura nula.

3.8 Atividades

ATIV. 3.1. Mostre que a quantidade de calor absorvida por um sistema durante um processo é igual à área abaixo da curva num plano T-S.

Comentário: Faça uso da eq. (3.27) .

ATIV. 3.2. Mostre que para um processo isotérmico reversível $Q = T\ \Delta S$.

Comentário: Faça uso da eq. (3.27) .

ATIV. 3.3. Considere um sistema isolado de dois corpos com temperaturas T_1 e T_2, com $T_1 > T_2$. Obtenha a variação de entropia de um processo de transferência de calor entre estes corpos. O resultado está de acordo com a segunda lei da termodinâmica? Justifique sua resposta.

Comentário: Uma consulta na ref. [1] poderá facilitar a resolução desta atividade.

ATIV. 3.4. Mostre que a variação de entropia durante um processo de livre expansão de um gás ideal isolado, onde o volume final é o dobro do inicial, é

$$\Delta S = \mathcal{N}\ R\ \ln 2. \tag{3.40}$$

Este resultado está de acordo com a segunda lei da termodinâmica? Justifique suas resposta.

Comentário: A variação de entropia não depende do processo que guiou o sistema, pois trata-se é uma variável de estado. Uma consulta na ref. [1] poderá facilitar a resolução desta atividade.

ATIV. 3.5. Represente o ciclo de Carnot em sentido horário no plano T-S. Justifique sua representação gráfica. Através do seu gráfico, mostre que a eficiência deste ciclo é

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

onde $T_1 > T_2$.

Comentário: Uma consulta na ref. [1] ou [2] poderá facilitar a resolução desta atividade.

ATIV. 3.6. Considerando que a capacidade térmica de uma substância é constante entre as temperaturas T_1 e T_2, mostre que a variação de entropia de uma substância aquecida de T_1 a T_2 é

$$\Delta S = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right). \tag{3.41}$$

Comentário: Use a definição de capacidade térmica [eq. (2.11)] e a eq. (3.27).

ATIV. 3.7. Considere o processo de aquecimento da água à pressão de 1 atm. (a) Um quilograma de água a 0 ^{0}C é posto em contato com um enorme corpo a 100 ^{0}C. Quando a água atinge 100 ^{0}C, qual a variação de entropia da água? Do corpo? Do universo? (b) Se a água fosse aquecida de 0 ^{0}C a 100 ^{0}C, sendo colocada inicialmente em contato com um corpo enorme à temperatura $T \in [0\,^0\mathrm{C}, 100\,^0\mathrm{C}]$ e, depois que atingisse o equilíbrio, a água fosse posta em contato com o corpo enorme de 100 ^{0}C, qual seria a variação de entropia da água? (c) Se no processo do ítem (b), tivéssemos $T = 50\,^0$C, qual seria a variação de entropia do universo? (d) Explique como a água deve ser aquecida de 0 ^{0}C a 100 ^{0}C sem que a entropia do universo mude. (Atividade adaptada da ref. [1].)

Comentário: Use o resultado da atividade anterior.

3.9 Próxima aula

Com esta aula, finalizamos a apresentação de conceitos fundamentais da termodinâmica, sem fazer referência à mecânica estatística. Na próxima aula, apresentaremos conceitos básicos e gerais de estatística, os quais serão necessários para o estudo da mecânica estatística.

Referências

[1] ALONSO, M; FINN, E. J. *Physics.* 2.ed. Addison-Wesley, 1986.

[2] ALONSO, M; FINN, E. J. *Fisica. Volumen III*: Fundamentos Cuanticos y Estadisticos. Edicion Revisada y Aumentada. Wilmigton: Addison-Wesley Iberoamericana, 1986.

[3] *An Intuitive Guide to the Concept of Entropy Arising in Various Sectors of Science.* Wikibooks. Disponível em: < http://en.wikibooks .org/wiki/An_Intuitive_Guide_to_the_Concept_of_Entropy_Arising _in_Various_Sectors_of_Science>. Acesso em: 22 de março de 2011.

[4] GREINER, W.; NEISE, L.; STÖKER, H. *Thermodynamics and Statistical Mechanics.* 2. ed. Nova Iorque: Spring-Verlag, 1997.

[5] OLIVEIRA, M. J. *Termodinâmica.* 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2005.

[6] YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. *Sears e Zemansky Física II*: Termodinâmica e Ondas. 12. ed. São Paulo: Addison Wesley, 2008.

[7] Carnot cycle. *Wikipedia, the free encyclopedia.* Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Carnot_cycle>. Acesso em: 5 de julho de 2011.